

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-345026

(P2003-345026A)

(43)公開日 平成15年12月3日(2003.12.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)		
G 0 3 F 7/11	5 0 1	G 0 3 F 7/11	5 0 1	2 H 0 2 5	
	7/039		7/039	6 0 1	5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 4		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-150172(P2002-150172)

(22)出願日 平成14年5月24日(2002.5.24)

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 脇屋 和正

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72)発明者 久保田 尚孝

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74)代理人 100098800

弁理士 長谷川 洋子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止膜形成用塗布液組成物およびこれを用いたホトレジスト積層体、並びにホトレジストパターンの形成方法

(57)【要約】

【課題】 A r Fエキシマレーザー対応のホトレジストを用いた極微細ホトレジストパターンの形成において、パターン頭部の形状の改善効果に優れる上層反射防止膜を形成するための塗布液組成物を提供する。

【解決手段】 A r Fエキシマレーザー対応のポジ型ホトレジスト層上に積層される反射防止膜を形成するための塗布液組成物であって、(a)水溶性膜形成成分、

(b) C₄以上のパーフルオロアルキルカルボン酸、C₅以上のパーフルオロアルキルスルホン酸の中の少なくとも1種のフッ素系化合物、(c) (c-1) C₁₋₄のフルオロアルキルスルホン酸、および/または(c-2) 1つ以上の水素原子がフルオロアルキルスルホニル基置換されたC₁₋₄の炭化水素(炭化水素基中の1つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されてもよい)からなる酸性化合物を含有する反射防止膜形成用塗布液組成物、これを用いたホトレジスト積層体、ホトレジストパターン形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 つの多環式炭化水素基を側鎖に有し、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する（メタ）アクリレート単位を構成単位として含むポリマーを含有するホトレジスト層上に積層される反射防止膜を形成するための塗布液組成物であって、（a）水溶性膜形成成分と、（b）炭素原子数 4 以上のパーフルオロアルキルカルボン酸、および炭素原子数 5 以上のパーフルオロアルキルスルホン酸の中から選ばれる少なくとも 1 種のフッ素系化合物と、（c）（c-1）炭素原子数 1～4 のフルオロアルキルスルホン酸、および／または、（c-2）1 つ以上の水素原子がフルオロアルキルスルホニル基で置換された炭素原子数 1～4 の炭化水素（ただし、炭化水素基中の 1 つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい）からなる酸性化合物を含有する、反射防止膜形成用塗布液組成物。

【請求項 2】 （b）成分がパーフルオロオクタン酸、パーフルオロオクチルスルホン酸の中から選ばれるいずれか 1 種以上である、請求項 1 記載の反射防止膜形成用塗布液組成物。

【請求項 3】 （c-1）成分がノナフルオロブタンスルホン酸、ヘキサフルオロプロパジルスルホン酸の中から選ばれるいずれか 1 種以上である、請求項 1 または 2 記載の反射防止膜形成用塗布液組成物。

【請求項 4】 （c-2）成分がトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メタンである、請求項 1～3 のいずれかに記載の反射防止膜形成用塗布液組成物。

【請求項 5】 少なくとも 1 つの多環式炭化水素基を側鎖に有し、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する（メタ）アクリレート単位を構成単位として含むポリマーを含有するホトレジスト層上に、請求項 1～4 のいずれかに記載の反射防止膜形成用塗布液組成物を用いて形成した反射防止膜を積層してなるホトレジスト積層体。

【請求項 6】 基板上に請求項 5 記載のホトレジスト積層体を形成した後、これを波長 193 nm の活性光線を用いて選択的に露光した後、現像し、ホトレジストパターンを形成する、ホトレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はホトレジスト層上に積層される反射防止膜を形成するための塗布液組成物、およびこれを用いたホトレジスト積層体、並びにホトレジストパターンの形成方法に関する。さらに詳しくは、ArF エキシマレーザ（波長 193 nm）を活性光線として用いたホトリソグラフィ技術によりパターン形成を行う際に、ホトレジスト層内での光の多重干渉を低減させてホトレジストパターンの精度低下を防止する反射防止膜の形成に用いられる反射防止膜形成用塗布液組成物、および該塗布液組成物を用いて形成した反射防止

膜をホトレジスト層上に形成してなるホトレジスト積層体、並びにホトレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子の集積度向上に伴い、半導体素子製造工程において微細加工に対応した技術の開発が行われ、半導体素子製造のホトリソグラフィ工程でもより一層の微細加工が要求されている。これに伴い、KrF、ArF、あるいは F₂ エキシマレーザ等の短波長の照射光に対応したホトレジスト材料を用いて、極微細なホトレジストパターンを形成する方法が種々検討されている。

【0003】 特に最近では、波長 200 nm 以下の活性光線、特に ArF エキシマレーザ光（波長 193 nm）を用いた極微細加工プロセスの開発が精力的に進められており、ArF エキシマレーザ対応ホトレジストを用いてより微細な高精度のホトレジストパターンを形成することが重要な課題となっている。

【0004】 ところでホトリソグラフィによるホトレジストパターン形成においては、ホトレジスト膜内の光の多重干渉を防止して、ホトレジスト膜厚の変動に伴うホトレジストパターン寸法幅の変動を抑制するために、ホトレジスト膜上に反射防止膜（上層反射防止膜）を形成して、露光、現像処理を行ってホトレジストパターンを形成する方法が知られている。

【0005】 このような状況下、極微細なパターン形成のために、反射防止膜、ホトレジスト膜の材料について、それぞれ種々提案がされている。例えば、反射防止膜形成用材料として、2 種類のフッ素系化合物を併用する組成としたものを用いることによって、プロセスの工程数を増やさずに、かつホトレジストの感度の低下を伴うことなく、パターン寸法精度を向上させる技術（特開平 8-292565 号公報）や、反射防止性と経時的な皮膜形成安定性能を併せもつようにした技術（特開平 10-3001 号公報）などが提案されている。しかしながら、これら公報に記載の技術は、i 線、g 線用ホトレジストの反射防止をターゲットとしたものであり、現在の ArF エキシマレーザ用ホトレジストとの組合せにおける効果についてはなんら示されておらず、これら従来の技術によって今日の集積回路に要求される ArF エキシマレーザ対応の極微細なパターンを精度よく形成するのは難しい。

【0006】 また、ホトレジスト膜形成用材料として、ベース樹脂に、露光光の照射により酸を発生する酸発生剤を配合した化学増幅型ホトレジストが主流となりつつある。このような化学増幅型ホトレジストの中でも、ベース樹脂として少なくとも多環式炭化水素基を側鎖に有する（メタ）アクリレート単位を含む樹脂を用い、さらに酸発生剤としてオニウム塩系のもの、中でも、アニオンとしてノナフルオロブタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート等のスルホネートイオンを含む組

成物が、ArFエキシマレーザ対応のホトレジスト材料として知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように従来、反射防止膜、ホトレジスト膜のそれぞれの観点から、パターン微細化に対応した材料の検討が行われているが、反射防止膜とホトレジスト膜との組み合わせについての検討は特にこれまでなされていない。特に波長193nmの活性光線を用いた極微細パターンの形成においては、これまでのホトレジスト膜、上層反射防止膜の個別の対応策では対応しきれず、これら両者を組み合わせたことによる相乗効果についても検討する必要がある。ArFエキシマレーザを用いた極微細ホトレジストパターンの形成において、従来の上層反射防止膜を用いた場合、ホトレジストパターンの頭部形状が断面矩形状にならず、ポジ型ホトレジストの場合は底状態に連なってTトップ形状となりやすくなり、またネガ型ホトレジストの場合は頭部が丸くなりやすいという問題がある。ホトレジスト用材料に含まれる樹脂の改良による方策も検討されているが、このような手段を用いたところで焦点深度幅が狭くなる等の問題がある。

【0008】本発明では特に、ArFエキシマレーザ対応のポジ型ホトレジストと上層反射防止膜を用いた微細ホトレジストパターンの形成において、ホトレジストパターンの頭部形状が底状態に連なってTトップ形状となりやすいという問題点を解消することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、少なくとも1つの多環式炭化水素基を側鎖に有し、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する(メタ)アクリレート単位を構成単位として含むポリマーを含有するホトレジスト層上に積層される反射防止膜を形成するための塗布液組成物であって、(a)水溶性膜形成成分と、(b)炭素原子数4以上のパーフルオロアルキルカルボン酸、および炭素原子数5以上のパーフルオロアルキルスルホン酸の中から選ばれる少なくとも1種のフッ素系化合物と、(c)(c-1)炭素原子数1~4のフルオロアルキルスルホン酸、および/または、(c-2)1つ以上の水素原子がフルオロアルキルスルホニル基で置換された炭素原子数1~4の炭化水素(ただし、炭化水素基中の1つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい)からなる酸性化合物を含有する、反射防止膜形成用塗布液組成物を提供する。

【0010】また本発明は、少なくとも1つの多環式炭化水素基を側鎖に有し、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する(メタ)アクリレート単位を構成単位として含むポリマーを含有するホトレジスト層上に、上記反射防止膜形成用塗布液組成物を用いて形成した反射防止膜を積層してなるホトレジスト積層体を提供する。

【0011】また本発明は、基板上に上記ホトレジスト積層体を形成した後、これを波長193nmの活性光線を用いて選択的に露光した後、現像し、ホトレジストパターンを形成する、ホトレジストパターンの形成方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0013】本発明の反射防止膜形成用塗布液組成物において、(a)成分としての水溶性膜形成成分は、特に限定されるものでなく、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース系重合体；N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリル酸等を単量体とするアクリル酸系重合体；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル系重合体、等を挙げることができる。中でも、分子中に水酸基を有しない水溶性ポリマーであるアクリル酸系重合体やポリビニルピロリドン等が好ましく、ポリビニルピロリドンが特に好ましい。水溶性膜形成成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0014】(b)成分であるフッ素系化合物としては、炭素原子数4以上のパーフルオロアルキルカルボン酸、および炭素原子数5以上のパーフルオロアルキルスルホン酸の中から選ばれる少なくとも1種が用いられる。

【0015】炭素原子数4以上のパーフルオロアルキルカルボン酸は、炭素原子数4以上のアルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子で置換されたアルキルカルボン酸をいい、ジカルボン酸、トリカルボン酸等の場合を含む。かかるパーフルオロアルキルカルボン酸としては、パーフルオロヘプタン酸、パーフルオロオクタン酸、オクタフルオロアジピン酸(=パーフルオロアジピン酸)、ドデカンフルオロスベリン酸(=パーフルオロスベリン酸)、テトラデカンフルオロアゼライン酸(=パーフルオロアゼライン酸)等が挙げられる。

【0016】炭素原子数5以上のパーフルオロアルキルスルホン酸は、炭素原子数4以上のアルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子で置換されたアルキルスルホン

酸をいい、ジスルホン酸、トリスルホン酸等の場合を含む。かかるパーフルオロアルキルスルホン酸としては、パーフルオロオクチルスルホン酸、パーフルオロデシルスルホン酸等が挙げられる。

【0017】これらの中でも、干渉防止効果、水に対する溶解性、pHの調整のしやすさ等の点から、パーフルオロオクタン酸、パーフルオロオクチルスルホン酸が特に好ましい。パーフルオロオクタン酸は「EF-201」等として、パーフルオロオクチルスルホン酸は「EF-101」等として市販されており（いずれもトーケムプロダクツ（株）製）、これらを好適に用いることができる。

【0018】上記フッ素系化合物は、通常、塩基と混合して用いられる。塩基としては特に限定されるものではないが、第4級アンモニウム水酸化物、アルカノールアミンの中から選ばれる1種または2種以上が好ましく用いられる。第4級アンモニウムヒドロキシドとしては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド（＝コリン）等が挙げられる。アルカノールアミンとしては、例えばモノエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【0019】（c）成分は、（c-1）炭素原子数1～4のフルオロアルキルスルホン酸、（c-2）1つ以上の水素原子がフルオロアルキルスルホニル基で置換された炭素原子数1～4の炭化水素（ただし、炭化水素基中の1つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい）からなる酸性化合物、の中から選ばれるいずれか1種以上の化合物である。

【0020】（c-1）成分としては、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、ヘキサフルオロプロパジルスルホン酸、ヘプタフルオロイソプロパンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸等が挙げられる。中でも、ノナフルオロブタンスルホン酸、ヘキサフルオロプロパジルスルホン酸が、入手しやすいという点で好ましい。

【0021】（c-2）成分としては、トリス（トリフルオロメチルスルホニル）メタン、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）アンモニウム、ビス（ヘプタフルオロエチルスルホニル）アンモニウム等が挙げられる。中でもトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メタンが好ましい。

【0022】（c）成分は、（c-1）成分、（c-2）成分の中から1種または2種以上を用いることができる。

【0023】本発明では、（a）成分、（b）成分に加えて、（c）成分を配合した点に特徴がある。（c）成

分を配合することにより、下層としてArF用ホトレジスト、すなわちホトレジストパターン形成において露光光としてArFエキシマレーザを用いるホトレジスト、とを組合せて用いた場合、ホトレジストパターンの頭部形状が不良となる問題点を解消することができ、また塗膜性にも優れる。

【0024】本発明に係る反射防止膜形成用塗布液組成物は、特に、ボジ型のArF用ホトレジストと上層反射防止膜を組み合わせた際に顕著にみられる、ホトレジストパターンの頭部形状が底状に連なるT-トップ形状を有効に抑止し得る。

【0025】上記（a）～（c）成分を必須成分とする本発明反射防止膜形成用塗布液組成物は、通常水溶液の形で用いられる。水溶液としては固形分0.5～20質量%程度の濃度とするのが好ましい。

【0026】（a）成分の含有量は、反射防止膜形成用塗布液組成物中、0.5～10質量%が好ましい。

【0027】（b）成分の配合量は、反射防止膜形成用塗布液組成物中、0.5～20質量%が好ましく、特に1～10質量%である。（b）成分と混合して用いる塩基は、最終的な塗布液組成物の全体のpHが1.5～1.9の範囲を逸脱しない程度になるよう配合するのが好ましい。

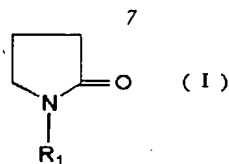
【0028】（c）成分の配合量は、反射防止膜形成用塗布液組成物中、0.1～1.5質量%が好ましく、特に0.2～0.8質量%好ましい。（c）成分の配合量が多すぎると塗膜性が悪くなるという問題が生じる場合がある。一方、（c）成分の配合量が少なすぎ、塗布液組成物のpHが高くなるとホトレジストパターンの形状改善の効果、特にパターンのT-トップ形状の改善効果が十分でないという問題が生じることがある。

【0029】本発明の反射防止膜形成用塗布液組成物は、上述のように通常、水溶液の形で使用されるが、イソプロピルアルコール、トリフルオロエタノール等のアルコール系有機溶剤を含有させると（b）成分、（c）成分の溶解性が向上し、塗膜の均一性が改善されるので、必要に応じアルコール系有機溶剤を添加してもよい。このアルコール系有機溶剤の添加量は、塗布液組成物全量に対し20質量%までの範囲で選ぶのがよい。

【0030】本発明の反射防止膜形成用塗布液組成物には、上記（a）～（c）成分に加えて、任意添加成分として、N-アルキル-2-ピロリドン系界面活性剤を配合してもよい。

【0031】N-アルキル-2-ピロリドン系界面活性剤としては、下記一般式（I）

【0032】



【0033】(式中、R₁は炭素原子数6～20のアルキル基を表す)で表される化合物が好ましく用いられる。

【0034】上記一般式(I)で表される化合物の具体例としては、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。これらの中でN-オクチル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドンがそれぞれ「SURFADONE LP100」、「SURFADONE LP300」としてアイエスピー・ジャパン(株)より市販されており、容易に入手することができ好ましい。この化合物を添加することにより一段と塗布性に優れ、基板端部まで均一な塗膜が少ない塗布量で得られるため好ましい。

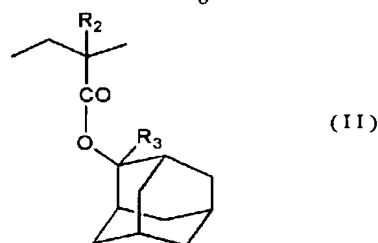
【0035】この化合物の添加量は(a)～(c)成分を溶解した塗布液組成物に対して100～10000ppmが好ましく、特に150～5000ppmである。

【0036】上記塗布液組成物を用いて形成される上層反射防止膜は、下層としてArFエキシマレーザ(波長193nm)照射によってホトレジストパターン形成を行うホトレジスト層が用いられる。本発明のホトレジスト積層体は、このホトレジスト層-反射防止膜の二層構造からなるものである。

【0037】該ホトレジスト層としては、少なくとも1つの多環式炭化水素基を側鎖に有し、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する(メタ)アクリレート単位を構成単位として含むポリマーを含有するホトレジスト層が挙げられる。

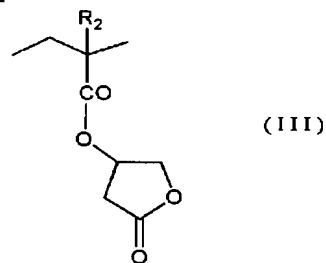
【0038】上記の「少なくとも1つの多環式炭化水素基を側鎖に有し、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する(メタ)アクリレート単位」としては、下記一般式(II)で表される化合物が例示される。

【0039】



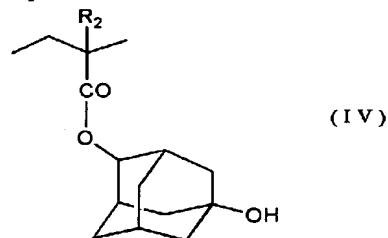
【0040】上記ポリマーは、「少なくとも1つの多環式炭化水素基を側鎖に有し、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する(メタ)アクリレート単位」の他に、好ましくは、さらに、ラクトン含有単環あるいは多環式基を含む(メタ)アクリレート単位、水酸基含有多環式基を含む(メタ)アクリレート単位、ヒドロキシル基、アルコキシ基、またはアシル基を含む(メタ)アクリレート単位などを構成単位として含む。

【0041】ラクトン含有単環あるいは多環式基を含む(メタ)アクリレート単位としては、下記一般式(III)で表される化合物が例示される。



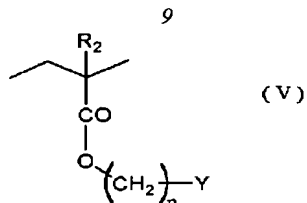
【0043】水酸基含有多環式基を含む(メタ)アクリレート単位としては、下記一般式(IV)で表される化合物が例示される。

【0044】



【0045】ヒドロキシル基、アルコキシ基、またはアシル基を含む(メタ)アクリレート単位としては、下記一般式(V)で表される化合物が例示される。

【0046】



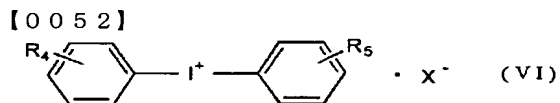
【0047】ただし上記一般式 (II) ~ (V) において、 R_2 は水素原子またはメチル基を示し、 R_3 は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基を示し、 n は 2 ~ 18 の数を示し、 Y はヒドロキシル基、アルコキシル基、またはアシル基を示す。

【0048】本発明に用いられる A r F 用ホトレジスト層には、上記ポリマーの他に、さらに、光等の活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物である酸発生剤が含まれる。

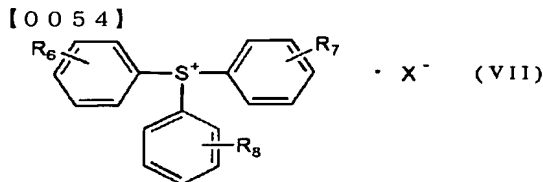
【0049】該酸発生剤としては、炭素原子数 1 ~ 5 のフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩が好ましく用いられる。このオニウム塩のカチオンとしては、従来公知のものの中から任意に選ぶことができるが、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等の低級アルキル基や、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基などで置換されていてもよいフェニルヨードニウムやスルホニウムなどが挙げられる。

【0050】一方、アニオンは、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基の水素原子の一部 ~ 全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンである。炭素鎖が長くなるほど、またフッ素化率（アルキル基中のフッ素原子の割合）が小さくなるほど、スルホン酸としての酸強度が低下することから、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましい。

【0051】このようなオニウム塩としては、例えば下記一般式 (VI)



【0053】(式中、 R_4 、 R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、メトキシ基またはエトキシ基を示し、 X^- は炭素原子数 1 ~ 5 のフルオロアルキルスルホン酸イオンを示す) で表されるヨードニウム塩や、下記一般式 (VII)



【0055】(式中、 R_6 、 R_7 および R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、メトキシ基またはエトキシ基を示し、 X^- は炭素原子数 1 ~ 5 のフルオロアルキルスルホン酸イオンを示す) で表されるスルホニウム塩などが挙げられる。

【0056】このようなオニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス (4- t -ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ (4-メチルフェニル) スルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。中でも、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス (4- t -ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネートなどが好適である。酸発生剤は 1 種または 2 種以上を用いることができる。

【0057】酸発生剤の配合量は、上記ポリマー 100 質量部に対し 1 ~ 20 質量部の範囲で含有させるのが好ましい。酸発生剤の配合量が 1 質量部未満では良好な像形成が難しく、一方、20 質量部を超えると均一な溶液とならず、保存安定性が低下するおそれがある。

【0058】本発明に好適に用いられる上記 A r F 用ホトレジストには、上記ポリマー、酸発生剤に加えて、放射線照射により発生した酸の必要以上の拡散を防止し、マスクパターンに忠実なホトレジストパターンを得るなどの目的で、所望により、第二級アミンや第三級アミンなどを配合することができる。

【0059】第二級アミンとしては、例えばジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン等の脂肪族第二級アミンが挙げられる。

【0060】第三級アミンとしては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、 N 、 N -ジメチルプロピルアミン、 N -エチル- N -メチルブチルアミン等の脂肪族第三級アミン； N 、 N -ジメチルモノエタノールアミン、 N 、 N -ジエチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の第三級アルカノールアミン； N 、 N -ジメチルアニリン、 N 、 N -ジエチルアニリン、 N -エチル- N -メチルアニリン、 N 、 N -ジメチルトルイジン、 N -メチルジフェニルアミン、 N -エチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン等の芳香族第三級アミン、等が挙げられる。

【0061】これら第二級、第三級アミンは 1 種または 2 種以上を用いることができる。中でも第三級アルカノールアミンが好ましく、特にトリエタノールアミンのような炭素原子数 2 ~ 4 の低級脂肪族第三級アルカノールアミンが好ましい。

【0062】第二級、第三級アミンの配合量は、上記ポ

リマー１００質量部あたり、０．００１～１０質量部、特に０．０１～１．０質量部の範囲で含有させるのが好ましい。これにより、放射線の照射により発生した酸の必要以上の拡散を防止することができ、マスクパターンに忠実なホトレジストパターンを効果的に得ることができる。

【００６３】該ホトレジストにおいては、上記第二級、第三級アミンによる感度劣化を防止するとともに、解像性をさらに向上させるなどの目的で、所望により、第二級、第三級アミンとともに、さらに有機カルボン酸を配合することができる。

【００６４】有機カルボン酸としては、例えば飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸および芳香族カルボン酸などを挙げることができる。飽和脂肪族カルボン酸としては、酪酸、イソ酪酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等の一価または多価カルボン酸などが挙げられる。脂環式カルボン酸としては、１，１－シクロヘキサンジカルボン酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、１，１－シクロヘキシルジ酢酸などが挙げられる。芳香族カルボン酸としては、*o*-、*m*-または*p*-ヒドロキシ安息香酸、２-ヒドロキシ-３-ニトロ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの水酸基やニトロ基等の置換基を有する芳香族モノカルボン酸やポリカルボン酸などが挙げられる。有機カルボン酸は１種または２種以上を用いることができる。

【００６５】有機カルボン酸の中では、芳香族カルボン酸が適当な酸性度を有するので好ましく、特に*o*-ヒドロキシ安息香酸が、ホトレジスト溶剤に対する溶解性がよく、かつ各種基板に対して良好なホトレジストパターンを形成し得るので好適である。

【００６６】有機カルボン酸の配合量は、上記ポリマー１００質量部あたり、０．００１～１０質量部、好ましくは０．０１～１．０質量部の範囲で含有させるのがよい。これにより、前記第二級、第三級アミンによる感度劣化を防止し得るとともに、解像度をさらに向上させることができる。

【００６７】このポジ型ホトレジストは、その使用にあたっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、２-ヘプタノン等のケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールまたはジプロピレングリコールモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエー

テル等の多価アルコール類およびその誘導体やジオキサンのような環式エーテル類や乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類などを挙げることができる。これらは１種または２種以上を用いることができる。

【００６８】該ホトレジストには、さらに所望により混和性のある添加物、例えばホトレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【００６９】本発明の反射防止膜形成用塗布液組成物をを用いたパターン形成方法は以下のとおりである。

【００７０】まず、シリコンウェーハ等の基板上にホトレジスト層を形成した後、反射防止膜形成用塗布液をスピナー法によりホトレジスト層に塗布する。次いで加熱処理し、ホトレジスト層上に反射防止膜を形成させ、二層構造のホトレジスト積層体を作成する。なお加熱処理は必ずしも必要でなく、塗布のみで均一性に優れた良好な塗膜が得られる場合は加熱しなくてよい。

【００７１】次に、遠紫外線、特にＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）を、露光装置を用いて反射防止膜を介してホトレジスト層に選択的に照射する。

【００７２】なお、反射防止膜は活性光線の干渉作用を効果的に低減させるための最適膜厚を有し、この最適膜厚は $\lambda/4n$ （ここで、 λ は使用する活性光線の波長、 n は反射防止膜の屈折率を示す）の奇数倍である。例えば屈折率１．４９の反射防止膜であれば、遠紫外線（ＡｒＦエキシマレーザー）に対しては３２ｎｍの奇数倍が活性光線に対する最適膜厚であり、この最適膜厚の±５ｎｍの範囲であるのが好ましい。

【００７３】本発明では、少なくとも１つの多環式炭化水素基を側鎖に有し、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する（メタ）アクリレート単位を構成単位として含むポリマーを含有する、化学増幅型のポジ型ホトレジスト層上に反射防止膜を形成するものであり、反射防止効果に加えて、ホトレジストパターン形状の改善効果も有するため好ましい。通常、化学増幅型ホトレジスト組成物は半導体製造ラインの大気中に存在するＮ-メチル-２-ピロリドン、アンモニア、ピリジン、トリエチルアミン等の有機アルカリ蒸気的作用を受け、ホトレジスト層表面で酸不足となるため、ポジ型ホトレジスト組成物の場合、ホトレジストパターンが底状につながったりＴ字形状をなすことがある。ホトレジストパターンの形状改善効果とは、このような現象をなくし、断面矩形状で、マスクパターンに忠実なホトレジストパターン形状が得られるものである。このように反射防止膜は化学増幅型のホトレジスト層の保護膜材料として好適に使用することができる。

【0074】露光し、その後の加熱処理をした後、アルカリ現像液を用いて現像する。

【0075】本発明に用いられるホトレジストは、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する（メタ）アクリレート単位を構成単位として含むポリマーを含有するため、ArFエキシマレーザー照射により、酸発生剤から発生した酸がアルカリ現像液に対する溶解性を高めるように作用し、露光部がアルカリ現像液により溶解除去される。

【0076】これらの工程により、シリコンウェーハ上に良好なパターン形状を有するホトレジストパターンが形成される。

【0077】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれによってなんら限定されるものではない。

【0078】（実施例1）ポリビニルピロリドン1.0g、パーフルオロオクチルスルホン酸2.0g、モノエタノールアミン0.1g、およびノナフルオロブタンスルホン酸0.6gを水150gに溶解させ、固形分質量約2.0質量%の反射防止膜形成用塗布液組成物を調製した。

【0079】一方、基板上にArF用ポジ型ホトレジスト組成物である「TarF-6a-101」（東京応化工業（株）製）を塗布し、105℃にて90秒間加熱処理を施し、膜厚0.27μmのホトレジスト層を形成した。

【0080】続いてこのホトレジスト層上に、上記反射防止膜形成用塗布液組成物を塗布し膜厚33nmの反射防止膜を形成し、ホトレジスト積層体を得た。

【0081】上述のようにホトレジスト積層体の形成された基板に対して、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S203（ニコン（株）製）を用いてArFエキシマレーザーで露光した後、115℃で90秒間の加熱処理を施した。次いでこれを2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で現像処理し、続いて純水によりリンス処理した。

【0082】この基板をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、得られたホトレジストパターンの形状は断面矩形の良好な形状のものだった。

【0083】（実施例2）ポリビニルピロリドンとピリビニルイミダゾールの共重合体（重合比9:1）1.0g、パーフルオロオクタン酸2.0g、モノエタノールアミン0.8g、およびノナフルオロブタンスルホン酸

1.5gを水130gに溶解させ、固形分質量約2.0質量%の反射防止膜形成用塗布液組成物を調製した。

【0084】該反射防止膜形成用塗布液組成物を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って基板上にホトレジストパターンを形成した。

【0085】この基板をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、得られたホトレジストパターンの形状は断面矩形の良好な形状のものだった。

【0086】（実施例3）ポリビニルピロリドン1.0g、パーフルオロオクチルスルホン酸2.0g、モノエタノールアミン0.1g、およびトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メタン0.6gを水150gに溶解させ、固形分質量約2.0質量%の反射防止膜形成用塗布液組成物を調製した。

【0087】該反射防止膜形成用塗布液組成物を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って基板上にホトレジストパターンを形成した。

【0088】この基板をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、得られたホトレジストパターンの形状は断面矩形の良好な形状のものだった。

【0089】（比較例1）実施例1において、反射防止膜形成用塗布液組成物として、ポリビニルピロリドン1.0g、パーフルオロオクタン酸2.0g、およびモノエタノールアミン0.1gを水150gに溶解させ、固形分質量約2.0質量%の反射防止膜形成用塗布液組成物を調製した。

【0090】該反射防止膜形成用塗布液組成物を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って基板上にホトレジストパターンを形成した。

【0091】この基板をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、得られたホトレジストパターンの形状は上部が底状のT-トップ形状となっていた。

【0092】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の反射防止膜形成用塗布液組成物を用いた反射防止膜は、定在波効果を効率よく低減化するという反射防止膜としての特性を有しつつ、膜質、膜除去性にも優れるとともに、近年の半導体素子製造分野における加工寸法の超微細化に十分対応でき、従来の反射防止膜では十分な効果が得られなかったArFエキシマレーザーを用いた極微細パターンの形成においても、寸法精度の高い、ホトレジストパターン頭部のT-トップ形状を改善した断面矩形状のホトレジストパターンを形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 横井 滋
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 原口 高之
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA03 AB16 AC04 AC08 AD03
BE00 BG00 DA01 DA03 DA34
FA03 FA12 FA17
5F046 PA07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.